

WEST**End of Result Set**

102(A)

00000000
000☐ **Generate Collection**

L6: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 25, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-520287

DERWENT-WEEK: 200052

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ion storage layer is produced for an electrochromic structure e.g. for glazing, displays or optical elements

INVENTOR: HEUER, H; JONAS, F ; WEHRMANN, R ; HEUER, H W

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

BAYER AG

FARB

PRIORITY-DATA: 1998DE-1010931 (March 13, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
KR 99077807 A	October 25, 1999	N/A	000	G02F001/17
EP 942316 A2	September 15, 1999	G	010	G02F001/15
DE 19810931 A1	September 16, 1999	N/A	000	G02F001/153
JP 11316393 A	November 16, 1999	N/A	008	N/A
CA 2265190 A1	September 13, 1999	E	000	N/A

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
KR 99077807A	March 12, 1999	1999KR-0008174	N/A
EP 942316A2	March 3, 1999	1999EP-0104231	N/A
DE 19810931A1	March 13, 1998	1998DE-1010931	N/A
JP 11316393A	March 9, 1999	1999JP-0061634	N/A
CA 2265190A1	March 10, 1999	1999CA-2265190	N/A

INT-CL (IPC): B60J 1/00; B60J 3/04; C03C 17/25; C09K 9/00; G02F
1/15; G02F 1/153; G02F 1/17

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 942316A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An ion storage layer of vanadium oxide or niobium oxide, optionally containing lithium ions, is produced from aqueous solution by a sol-gel process.

DETAILED DESCRIPTION - An ion storage layer of vanadium oxide, niobium oxide, lithium ion-containing vanadium oxide or lithium ion-containing niobium oxide, for an electrochromic layer system, is produced from an aqueous solution by a sol-gel process at 40-150 deg. C.

USE - To produce an ion storage layer for an electrochromic structure, e.g. for vehicle or building glazing, display elements, optics, mirrors and electromagnetic interference (EMI) screening.

ADVANTAGE - The layer is produced under mild conditions, thus allowing plastic substrates to be used in electrochromic structures.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: ION STORAGE LAYER PRODUCE ELECTROCHROMIC STRUCTURE
GLAZE DISPLAY OPTICAL ELEMENT

DERWENT-CLASS: L03 P81 Q12 U14 V07 X22 X25

CPI-CODES: L03-D01D; L03-G05C;

EPI-CODES: U14-K02; V07-K01A; V07-K04; X22-E; X22-J04; X22-X05;
X25-U01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1926P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-152141

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-387082

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 942 316 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

15.09.1999 Patentblatt 1999/37

(51) Int. Cl.⁶: **G02F 1/15**

(21) Anmeldenummer: **99104231.8**

(22) Anmeldetag: **03.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.03.1998 DE 19810931**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• **Heuer, Helmut-Werner, Dr.**

47829 Krefeld (DE)

• **Wehrmann, Rolf, Dr.**

47800 Krefeld (DE)

• **Jonas, Friedrich, Dr.**

52066 Aachen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung einer Ionenspeicherschicht für elektrochrome Anordnungen**

(57) Verfahren zur Herstellung einer Ionenspeicherschicht aus Vanadiumoxid oder Nioboxid oder einem Lithiumionen-enthaltenden Vanadiumoxid oder Nioboxid für eine elektrochrome Schichtanordnung, in dem auf einem Substrat die Ionenspeicherschicht aus einer wäßrigen Lösung heraus durch einen Sol-Gel-Prozess in einem Temperaturbereich von 40 bis 150°C erzeugt wird.

0 942 316 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Ionenspeicherschicht für elektrochrome Anordnungen mit steuerbarer Lichtdurchlässigkeit. 5

[0002] Scheiben von Fahrzeugen können bisher nicht in ihrer Transparenz für elektromagnetische Strahlung geregelt werden. Phototrope Gläser finden bisher nur als Brillengläser Verwendung und weisen nur eine relativ geringe Änderung der Transmission auf. Scheiben an Gebäuden werden bisher mit Vorhängen, Fensterläden, Rolläden oder anderen beweglichen mechanischen Elementen verdunkelt. 10

[0003] Elektrochrome Vorrichtungen können also auf vielfältige Weise Anwendung finden. So seien zusammenfassend als Beispiele genannt: 15

1. Fahrzeugverglasung (Fensterscheiben oder Autosonnendächer) 20

Eine elektrochrome Vorrichtung eignet sich als Sonnen- oder Blendschutz in Kraftfahrzeugen. Front-, Seiten- und Heckverglasung oder Glasdächer können einbezogen werden. Der Grad der Abdunkelung kann zonenweise und stufenlos an die Bedürfnisse des Fahrers an den Sonnenstand und an die aktuelle Fahrsituation angepaßt werden. Die Integration in ein rechnergesteuertes Kontrollsystem ist möglich. Eine Kombination von aktivem Element mit einer Verbundglaseinheit ist ebenso möglich, wie das Aufbringen eines Foliensystems auf die Sicherheitsscheiben. 25

Die Durchlässigkeit der Scheiben kann von Hand oder automatisch gesteuert werden, was zu einem wirksamen Blendschutz bei Nachtfahrten, automatischer Anpassung des Helligkeitspegels bei Ein- und Ausfahrten von Tunneln und Parkhäusern und zum Schutz gegen Einbruch und Diebstahl des geparkten Fahrzeugs durch Verhinderung des Einblicks ins Wageninnere genutzt werden kann. Eine übermäßige Erwärmung des Innenraums im Sommer, insbesondere bei geparktem Fahrzeug, kann verhindert werden. (vgl. z.B. EP-A-0 272 428) 30

2. Gebäudeverglasung (elektrochromes Fenster) 35

In Gebäuden eignen sich elektrochrome Anordnungen zur Abdunkelung von Seitenfenstern und Dachfenstern von Gebäuden, Wohnräumen, Arbeitsräumen oder Gewächshäusern als steuerbarer Sonnenschutz (sichtbarer Spektralbereich) und Wärmeschutz (IR-Bereich) sowie als Sichtschutz (sichtbarer Spektralbereich). Zum Schutz vor Einbrüchen können Verglasungen von Bank- schaltern oder Schaufenster auf Knopfdruck verdunkelt werden. Glastüren können bei Annäherung von Personen automatisch sichtbar gemacht werden, um Verletzungen zu vermeiden. Durch die 40

Möglichkeit, nahezu alle Farbtöne zu erzeugen, ist auch eine gestalterische Einbeziehung der Verglasung in die Fassade eines Gebäudes möglich. Der Energieverbrauch für die großflächige Steuerung der Fenstertransparenz ist gering, insbesondere wenn der Memory-Effekt des Systems ausgenutzt werden kann und nur in der Umschaltphase Energie verbraucht wird. Eine Kombination mit einer Wärmeschutzverglasung (K-Glas) ist sehr gut geeignet um eine dynamische Kontrolle der Sonneneinstrahlung durch ein Fenster hindurch zu gewährleisten („smart window“). Somit kann ein elektrochromes System zur Regulierung und Begrenzung der notwendigen Energie zur Gebäudeklimatisierung beitragen.

Die Spannungsversorgung des Systems kann auch durch Solarmodule erfolgen. Ein lichtempfindlicher Sensor kann den Grad der Sonneneinstrahlung ermitteln und somit den Grad der Lichtdurchlässigkeit steuern.

3. Anzeigeelemente

Durch die farblich attraktive Gestaltungsmöglichkeit sowie die großflächige Darstellung beliebiger Konturen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Zeichen und Symbole (durch geeignete Strukturierungstechniken herstellbar) ist ein für die Werbung interessantes Medium verfügbar. Dekorative und informative Effekte sind leicht möglich.

Neben der Möglichkeit, das System zwischen Glasscheiben anzuordnen besteht auch die Alternative zwei oder auch nur eine transparente Kunststoffolie als Träger zu verwenden. Dadurch werden plakatähnliche Werbemittel mit veränderbarer Information realisierbar.

Elektrochrome Vorrichtungen können für kleine Anzeigeelemente wie Zifferblätter von Uhren oder Meßinstrumenten, Displays für die unterschiedlichsten Anwendungen und für große Anzeigeelemente wie Verkehrsschilder, Lifaßsäulen, Anzeigen auf Bahnhöfen, Flugplätzen oder bei Parkleitsystemen verwendet werden. Der Einsatz als variables Linienbegrenzungssystem (Spielfeldbegrenzungen etc.) in Sporthallen ist ebenfalls möglich. 45

Die Verwendung ist generell dort möglich, wo Informationen sichtbar gemacht werden sollen.

4. Optik

In der Optik ist die Verwendung elektrochromer Systeme sowohl in Kombination mit Gläsern, Linsen und Filter anderen optischer Geräte als auch als alleinige aktiv genutzte Komponente möglich. Die Anwendung als Überblendschutz für optische Detektionssysteme ist ebenfalls möglich. Als steuerbares Filtersystem bei photographischen Prozessen ist das System ebenfalls geeignet.

5. Spiegel

Eine elektrochrome Vorrichtung kann auch als abblendbarer Spiegel, z.B. im Automobil als Außen- oder Rückspiegel eingesetzt werden, der durch Anlegen einer elektrischen Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blenden durch Scheinwerfer fremder Fahrzeuge verhindert wird (vgl. z.B. US-A 3 280 702, US-A 4 902 108, EP-A 0 435 689, US-A 5 140 455). Nachteilig bei Systemen nach dem Stand der Technik (Lösungssysteme) ist die Farbinhomogenität nach längerem Betrieb (Segregation), insbesondere bei Spiegeln großer Abmessungen (z.B. LKW-Spiegel). Eine Erhöhung der Viskosität des Lösungssystems durch Zugabe von polymeren Verdickern wird beschrieben (z.B. US-A 4 902 108).

6. EMI shielding

Eine elektrochrome Vorrichtung kann auch als variables Filterelement zur Modulation elektromagnetischer Strahlung in bestimmten Wellenlängenbereichen eingesetzt werden.

[0004] Elektrochrome Vorrichtungen bestehen normalerweise aus einem Paar Glasscheiben, von denen im Falle eines Spiegels eine verspiegelt ist. Eine Seite dieser Scheiben ist mit einer lichtdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schicht, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), beschichtet. Aus diesen Scheiben wird eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite fixiert werden, wobei die Zelle zwischen den Scheiben das elektrochrome System enthält, das in bestimmten Fällen eine Ionen-speicherschicht beinhaltet. Sie ist dicht verschlossen. Über die leitfähige Schicht lassen sich die beiden Scheiben getrennt elektrisch kontaktieren und ansteuern.

[0005] Bei den aus dem oben zitierten Stand der Technik bekannten elektrochromen Lösungs-Systemen sind solche Paare von Redoxsubstanzen in einem Lösungsmittel enthalten, die nach Reduktion bzw. Oxidation farbige Radikale, Kationradikale oder Anionradikale bilden, die chemisch reaktiv sind. Beispiele hierfür sind die seit langem bekannten Viologensysteme.

[0006] Als Paar von Redoxsubstanzen wird hierbei je eine reduzierbare und eine oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei wenigstens eine farbige wird. Nach Abschalten der Spannung bilden sich die beiden ursprünglichen Redoxsubstanzen wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.

[0007] Aus US-A 4 902 108 ist bekannt, daß solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen

besitzt. Systeme der Art kommen hauptsächlich für abblendbare Autorückspiegel in Frage. Da es sich hierbei um Lösungssysteme handelt kommt eine Anwendung in elektrochromen Fenstern unter normalen Umständen nicht in Betracht.

[0008] Es sind auch Systeme bekannt, bei denen das eigentliche elektrochrome Redoxpaar in einer Polymermatrix dispergiert ist (s. z.B. WO-A 96/3475).

[0009] Kombinationen anorganischer elektrochromer Komponenten, wie z. B. WO_3 , NiO oder IrO_2 sind ebenfalls bekannt und kommen als Komponenten in einem elektrochromen Fenster in Betracht (s. z.B. US-A 5 657 149, Electronique International No. 276, 16 (1997); Fa. Saint-Gobain).

[0010] Diese anorganischen elektrochromen Komponenten lassen sich nur durch Aufdampfen, Aufputtern oder durch Sol-Gel-Technik auf dem leitfähigen Substrat aufbringen. Dies führt dazu, daß Systeme dieser Art sehr teuer in der Herstellung werden. In dem Bestreben, eine anorganische Komponente durch eine organische Polymerkomponente zu ersetzen, sind z.B. elektrochrome Systeme auf Basis des elektrisch leitfähigen Polymers Polyanilin (PANI) und WO_3 als komplementäre elektrochrome Materialien bekannt geworden (s. z.B. B.P. Jelle, G. Hagen, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, 3560 (1993)). Es wurde auch der Versuch unternommen, Systeme ohne eine anorganische Komponente einzusetzen, wobei die ITD oder SnO_2 -Schicht (Gegenelektrode) als komplementäre elektrochrome Komponente zu substituierten Poly(3,4-ethylendioxythiophenen) dienen soll (US-A 5 187 608).

[0011] Es zeigt sich jedoch, daß derartige elektrochrome Anordnungen ungeeignet sind, um eine ausreichende Anzahl Schaltcyclen ohne Veränderung der Device-Eigenschaften zu gewährleisten, da wahrscheinlich die ITO oder SnO_2 -Schicht nach einigen Schaltcyclen degradiert, bzw. die Interkalation der zugesetzten Li-Ionen nicht reversibel ist. Für die Reversibilität und damit letztendlich für die Cyclenstabilität benötigt man eine Ionen-speicherschicht, die bisher nur durch Aufdampfen, Aufputtern oder durch Sol-Gel-Technik bei drastischen Temperaturbedingungen erzeugt werden kann. Letztere Herstellungsbedingung schließt die Verwendung von Kunststoffsubstraten aus.

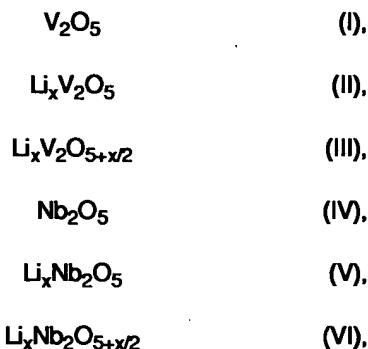
[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für eine geeignete anorganische Ionen-speicherschicht zu entwickeln, welche die oben genannten Nachteile der bisher bekannten Herstellungsverfahren nicht aufweist. Insbesondere soll das Herstellungsverfahren so schonend sein, daß auch Kunststoffsubstrate in elektrochromen Anordnungen verwendet werden können.

[0013] Es wurde nun gefunden, daß sich eine anorganische Ionen-speicherschicht aus Vanadiumoxid, oder Nioboxid bzw. Lithiumionen-enthaltendes Vanadiumoxid, oder Nioboxid durch ein sehr schonendes Sol-Gel-Verfahren erzeugen läßt.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein

Verfahren zur Herstellung einer Ionenspeicherschicht aus Vanadiumoxid oder Nioboxid oder einem Lithiumionenenthaltenden Vanadiumoxid oder Nioboxid für eine elektrochrome Schichtanordnung, indem auf einem Substrat die Ionenspeicherschicht aus einer wäßrigen Lösung heraus durch einen Sol-Gel-Prozess in einem Temperaturbereich von 40 bis 150°C erzeugt wird.

[0015] Bevorzugt werden Schichten aus anorganischen Ionenspeichern auf Vanadiumoxid- oder Nioboxid-Basis der Formeln (I) bis (VI):



wobei

x für Zahlen von 0,001 bis 5, vorzugsweise von 0,001 bis 3 steht.

[0016] Die Ionenspeicherschichten lassen sich durch ein sehr schonendes Sol-Gel-Verfahren erzeugen.

[0017] Man geht folgendermaßen vor:

Eine wäßrige Ammonium-metavanadat-Lösung (NH_4VO_3) bzw. Ammonium-metaniobat (NH_2NbO_3) wird mit einem Kationenaustauscher zum Ersatz des Ammoniumkations gegen Protonen behandelt, beispielsweise durch Rühren. Nach Abfiltrieren des Kationenaustauschers wird die resultierende Lösung stehengelassen (Alterung). Die Zeit, die die Lösung ruhen muß, hängt dabei von der Umgebungs- bzw. Lösungs-Temperatur ab. Bei Raumtemperatur beispielsweise sollte die Lösung wenigstens 3 Stunden stehengelassen werden. Bei höheren Temperaturen reichen auch deutlich kürzere Zeiten, beispielsweise bereits 30 Minuten.

[0018] Anschließend wird die Lösung beispielsweise durch Gießen, Sprühen oder ähnliches auf die elektrisch leitfähige Seite der Unterlage (Substrat) aufgebracht und diese wird anschließend bei Temperaturen von 40 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 130°C, getempert.

[0019] Man erhält so eine Schicht aus dem Ionenspeicher, die eine ausgezeichnete Reversibilität in bezug auf die Lithium-Ionen Interkalation und Dekalation aufweist.

[0020] Die Verbindungen der Formeln (I) bis (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen, käuflich erhältlich oder nach allgemein bekannten Methoden der anorganischen Chemie herstellbar (vgl. z.B. Römpp Chemie

Lexikon; Chem. Abstr. 1313-96-8; Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen chemie, 71. - 80. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1971, (z.B. Seiten 779-781)).

5 [0021] Zur besseren Benetzung der Substrate mit der wäßrigen Lösung kann auch ein Benetzungsmittel (z.B. Fluortensid) zugesetzt werden.

[0022] Die gealterte Lösung kann entweder mit einem Li-Salz versetzt werden oder ohne dieses Salz auf das Substrat aufgebracht und dann getempert werden, wobei dies unter Vakuum oder bei Normaldruck geschehen kann.

10 [0023] Als bevorzugte Li-Salze kommen LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiCl , LiPF_6 in Frage. Ganz besonders bevorzugt sind hierbei LiClO_4 , LiCF_3SO_3 und $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

15 [0024] Die Verbindungen sind allgemein bekannt bzw. käuflich erhältlich oder nach allgemein bekannten Methoden der anorganischen Chemie herstellbar.

20 [0025] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für Ionenspeicherschichten in elektrochromen Anordnungen kann auf Glas oder verschiedene Sorten Kunststoff als Substrat angewendet werden.

[0026] Bevorzugt sind transparente Substrate jeglicher Art, die mit einer elektrisch leitenden, transparenten Beschichtung oder mit einer spiegelnden Schicht versehen sind.

[0027] Als besonders bevorzugte Materialien neben Glas, speziell Wärmeschutzglas bei Anwendung als elektrochromes Fenster (in Schichtdicken von 10 µm bei „flexiblem Glas, Dünnglas“ bis 3 cm) kommen Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat (PET)), verschiedene Typen von Polycarbonat (z.B. [®]Makrolon, APEC-HT) sowie Polycycloolefine in Frage. Das polymere Substrat kann dabei als flexible Folie oder als dicke Platte zum Einsatz kommen. Das Substrat kann auch gekrümmt vorliegen. Die Kunststoffsubstrate können zusätzlich noch mit Sperrschichten gegen Wasser und Sauerstoff versehen sein.

30 [0028] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren der Ionenspeicherschichten ist ein Herstellungsschritt in der Gesamtherstellung einer elektrochromen Anordnung. In einer elektrochromen Anordnung dient das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren als Teilschritt bei der Erzeugung eines elektrochromen Schichtaufbaus als Medium mit variabler Transmission, d.h. unter Einfluß einer elektrischen Spannung ändert sich die Lichtdurchlässigkeit des Systems, indem sie von einem farblosen in einen gefärbten Zustand übergeht.

35 [0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Einbeziehung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens in die Herstellung einer elektrochromen Vorrichtung. Anwendungen dieser elektrochromen Vorrichtung bestehen z.B. als Fensterscheibe, Autosonnendach, Automobil-Rückspiegel, Display oder als optisches Element.

55

Beispiele:Beispiel 1Herstellung einer Ionenspeicherschicht 1 (V_2O_5)

[0030]

a) Herstellung einer Sol-Lösung zur Erzeugung der Ionenspeicherschicht

2,5 g Ammoniumvanadat $NH_4(VO_3)$ werden in 25 g Wasser gelöst und 37,5 g des Ionenaustauschers Lewatit S100 (Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) hinzugegeben. Anschließend wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unter schnellem Rühren gibt man anschließend nochmal 475 g Wasser hinzu und rührt 10 Minuten nach. Die Mischung wird abfiltriert und die erhaltene Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur zur Alterung stengelassen. Schließlich wird 0,25 g des Benetzungsmittels Fluortensid FT 248 (Fa. Bayer AG Leverkusen, Deutschland) hinzugegeben. Diese Lösung ist gebrauchsfertig.

b) Gelprozeß

Die Lösung aus Beispiel 1a) wird auf die leitfähige Seite von ITO-Glas aufgebracht und mit der Lackschleuder eine gleichmäßige Schicht des Sols erzeugt (10 sec. bei 1000 U/min). Anschließend tempert man 24 Stunden bei 60°C. Schichtdickenmessung mit dem Profilometer ergab 10 bis 20 nm.

Beispiel 2Herstellen einer Ionenspeicherschicht 2 ($Li_xV_2O_5$)

[0031] 1 g der Lösung aus Beispiel 1a) wird mit 0,01 g $LiCF_3SO_3$ (Li-Triflat der Fa. Aldrich) versetzt und gut verrührt. Man bringt diese Lösung wie unter Beispiel 1b) beschrieben auf die leitfähige Seite von K-Glas (FTO) auf und erzeugt bei 100°C im Verlauf von 2 Stunden Temperzeit eine Ionenspeicherschicht, die jedoch im Unterschied zu Beispiel 1b) bereits Li-Ionen enthält.

Beispiel 3Herstellung einer Ionenspeicherschicht 3 (V_2O_5)

[0032] Die Lösung aus Beispiel 1a) wird auf die leitfähige Seite von K-Glas aufgebracht und mit der Lackschleuder eine gleichmäßige Schicht des Sols erzeugt (10 sec. bei 1000 U/min). Anschließend tempert man 2 Stunden bei 100°C. Schichtdickenmessung mit dem Profilometer ergab 10 - 20 nm.

Beispiel 4Bau von elektrochromen Zellen zum Test der Ionenspeicherschichten:

[0033]

- Aufbringen eines elektrochromen Polymers auf ein ITO-Substrat:

Baytron®P (wäßrige Dispersion des leitfähigen Polymers PEDT/PSS, Polyethyldioxythiophen-Polystyrolsulfonat der Fa. Bayer AG) wird aus wäßriger Lösung heraus mit einer Lackschleuder 4 mal mit je 15 Sekunden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 U/min auf die elektrisch leitfähige Seite einer ITO-Glasscheibe (Fa. Merk-Balzers, Liechtenstein, Oberflächenwiderstand $<15 \Omega/sq$) aufgebracht. Während dem Aufbringen wird mittels eines Föns das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält einen durchsichtigen, nur ganz leicht bläulich gefärbten Polymerfilm. Eine Messung der Schichtdicke mit einem Profilometer ergab einen Wert von 0,6 μm .

- Aufbringen von Baytron P auf K-Glas: Baytron®P wird aus wäßriger Lösung heraus mit einer Lackschleuder 4 mal mit je 15 Sekunden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 U/min auf die elektrisch leitfähige Seite einer K-Glasscheibe (FTO, Wärmeschutzscheibe der Fa. Flachglas, Oberflächenwiderstand $\sim 20 \Omega/sq$) aufgebracht. Während des Aufbringens wird mittels eines Föns das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält einen durchsichtigen, nur ganz leicht bläulich gefärbten Polymerfilm. Eine Messung der Schichtdicke ergab einen Wert von 0,6 μm .

- Herstellung eines Gel-Elektrolyten 1: Man erzeugt folgende Mischung:

7,0 g Acetonitril
2,0 g Propylencarbonat (trocken)
0,7g PMMA (M_w ca. 15.000)
0,3 g CF_3SO_3Li (Fa. Aldrich)

Nachdem alles gelöst ist, wird die Lösung einmal filtriert und ist gebrauchsfertig.

- Herstellung eines Gel-Elektrolyten 2: Vorgehensweise analog, jedoch mit folgenden Einwaagen:

7,0 g Acetonitril
2,0 g Propylencarbonat
0,7 g Polyethylenoxid (PEO; M_w ca. 200.000)
0,3 g CF_3SO_3Li (Fa. Aldrich)

- Herstellung einer Gel-Elektrolytschicht 1:

Der Gel-Elektrolyt 1 wird mit der Lackschleuder auf die Ionenspeicherschicht 1 aufgebracht (30 sec. bei 1000 U/min). Dabei dampft das leichtflüchtige Acetonitril fast vollständig ab, wodurch der Gel-Elektrolyt als Schicht zurückbleibt.

- Herstellung einer Gel-Elektrolytschicht 2:
Der Gel-Elektrolyt 2 wird mit der Lackschleuder auf die Ionenspeicherschicht 1 aufgebracht (30 sec. bei 1000 U/min). Dabei dampft das leichtflüchtige Acetonitril fast vollständig ab, wodurch der Gel-Elektrolyt als Schicht zurückbleibt.
- Herstellung einer Gel-Elektrolytschicht 3:
Der Gel-Elektrolyt 2 wird mit der Lackschleuder auf die Ionenspeicherschicht 2 aufgebracht (30 sec. bei 1000 U/min). Dabei dampft das leichtflüchtige Acetonitril fast vollständig ab, wodurch der Gel-Elektrolyt als Schicht zurückbleibt.
- Herstellung einer Gel-Elektrolytschicht 4:
Der Gel-Elektrolyt 2 wird mit der Lackschleuder auf die Ionenspeicherschicht 3 aufgebracht (30 sec. bei 1000 U/min). Dabei dampft das leichtflüchtige Acetonitril fast vollständig ab, wodurch der Gel-Elektrolyt als Schicht zurückbleibt.
- Fertigstellung einer kompletten elektrochromen Zelle 1 und 2:
Auf die Ionenspeicherschicht 1 auf ITO-Gläser werden Gel-Elektrolyten 1 und 2 gleichmäßig aufgebracht und mit den mit Baytron P-beschichteten Seiten von ITO-Glas-Substraten in Kontakt gebracht. Man erhält elektrochrome Schichtanordnungen, die in Beispiel 5 charakterisiert werden.
- Fertigstellung einer kompletten elektrochromen Zelle 3 und 4:
Auf die Ionenspeicherschicht 2 und 3 auf K-Gläser werden Gel-Elektrolyten 2 gleichmäßig aufgebracht und mit den mit Baytron P-beschichteten Seiten von K-Glas-Substraten in Kontakt gebracht. Man erhält elektrochrome Schichtanordnungen, die in den Beispielen 6 und 7 charakterisiert werden.

Beispiel 5

Zyklusstabilitäts-Test an den elektrochromen Zellen 1 und 2

[0034] Die elektrochromen Zellen 1 (mit PMMA) und 2 (mit PEO) aus Beispiel 4 werden jeweils an den leitfähigen Schichten der beschichteten ITO-Gläser mit 1,6 V Gleichspannung kurze Zeit kontaktiert, bevor man dann die Polarität der elektrischen Ansteuerung ändert. Man erreicht dadurch ein zyklisches Ein- und Entfärben der Zelle. Dabei beobachtet man gleichzeitig die zeitliche Änderung der Transmission der Zelle. Man stellt

fest, daß Anordnungen mit den erfindungsgemäß hergestellten Ionenspeicherschichten stabiles Schaltverhalten zeigen (vergleiche hierzu Fig. 1).

5 Beispiel 6

Zyklusstabilitäts-Test an der elektrochromen Zelle 3

[0035] Die elektrochromen Zelle 3 (mit PEO auf $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) aus Beispiel 4 wird jeweils an den leitfähigen Schichten der beschichteten K-Gläser mit 1,5 V Gleichspannung kurze Zeit kontaktiert, bevor man dann die Polarität der elektrischen Ansteuerung ändert. Man erreicht dadurch ein zyklisches Ein- und Entfärben der Zelle. Dabei beobachtet man gleichzeitig die zeitliche Änderung der Transmission der Zelle sowie den Strom durch die Anordnung. Man stellt fest, daß die Anordnungen mit der erfindungsgemäß hergestellten Ionenspeicherschicht stabiles Schaltverhalten zeigen (vergleiche hierzu Fig. 2).

Beispiel 7

Cyclovoltametrische Untersuchung der elektrochromen Zellen 3 und 4

[0036] Die elektrochromen Zellen 3 (mit PEO auf $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) und 4 (mit PEO auf V_2O_5) aus Beispiel 4 werden durch Cyclovoltametrie in einem Zweielektrodenaufbau ohne Referenz zwischen +2 V und -2 V (umgepolt) in bezug auf ihre Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Wie in Fig. 3 zu ersehen ist, läßt sich das elektrochemische Eigenschaftsprofil und damit das Schaltverhalten der Anordnung durch die Wahl der Herstellungsbedingungen der Ionenspeicherschichten variieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Ionenspeicherschicht aus Vanadiumoxid oder Nioboxid oder einem Lithiumionen-enthaltenden Vanadiumoxid oder Nioboxid für eine elektrochrome Schichtanordnung, in dem auf einem Substrat die Ionenspeicherschicht aus einer wäßrigen Lösung heraus durch einen Sol-Gel-Prozess in einem Temperaturbereich von 40 bis 150°C erzeugt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß als anorganischer Ionenspeicher Verbindungen aus der Gruppe der Formeln (I) bis (VI) eingesetzt werden:





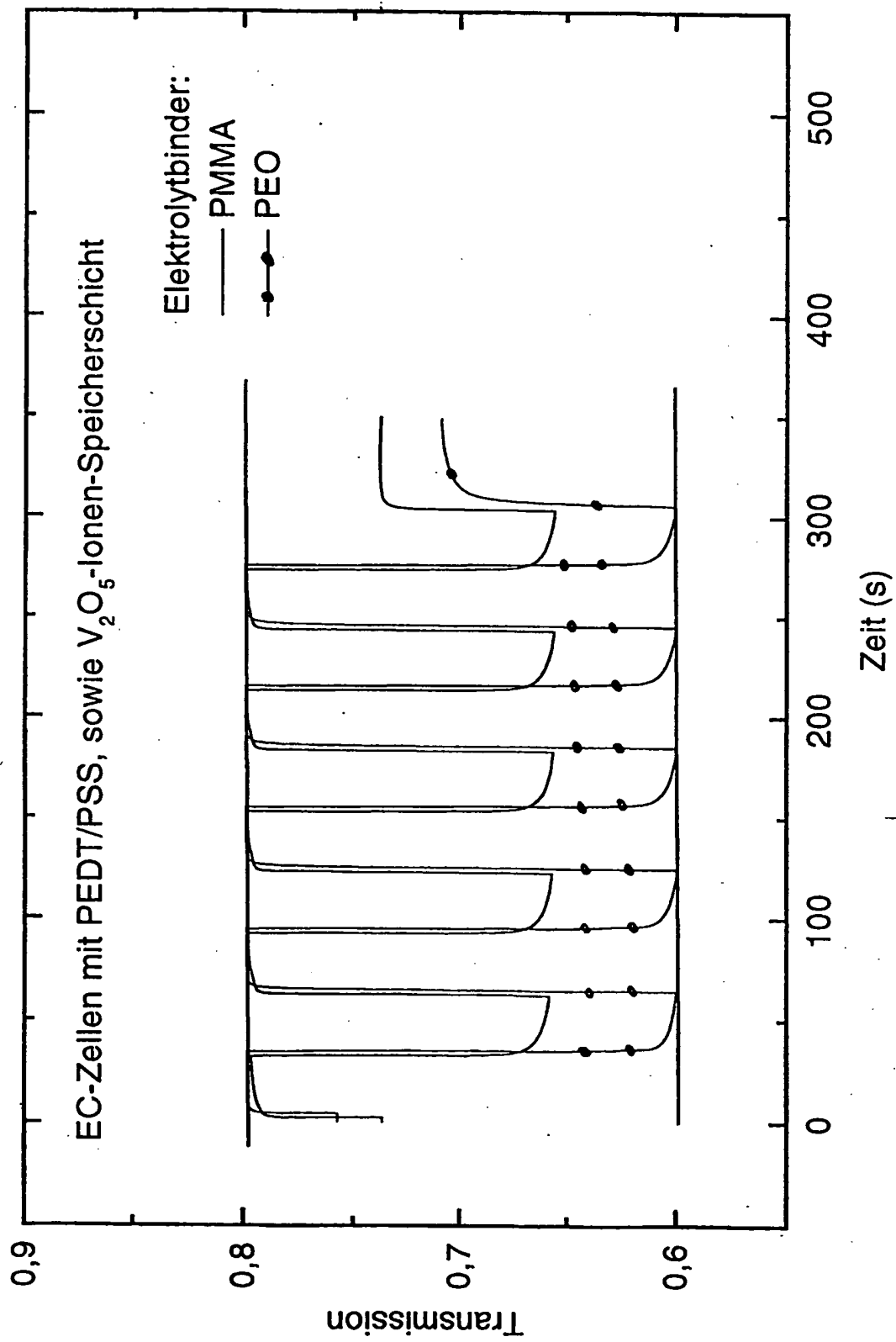
wobei

x für Zahlen von 0,001 bis 5 steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Ammonium-metavanadat- bzw. -niobat-Lösung mit einem Kationenaustauscher zum Ersatz der Ammoniumkationen durch Protonen behandelt wird, nach Abfiltrieren des Kationenaustauschers die resultierende Lösung stehengelassen und dann auf das Substrat aufgebracht wird und das Substrat dann bei Temperaturen von 40 bis 150°C getempert wird. 10
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Benetzung der Substrate mit der wäßrigen Lösung ein Benetzungsmittel zugesetzt wird. 15
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gealterte Lösung gegebenenfalls mit einem Li-Salz versetzt wird, auf das Substrat aufgebracht wird und dann getempert wird. 20
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lithium-Salze LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiCl , LiPF_6 verwendet werden. 25
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenspeicherschicht elektrochemisch mit Li-Ionen beladen wird. 30
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß transparente Substrate verwendet werden. 35
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat eine flexible Folie oder Platte eingesetzt wird. 40
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffsubstrate mit Sperrschichten gegen Wasser und Sauerstoff eingesetzt werden. 45

Fig. 1

Transmission nach Anhängen eines Spannungspulses von -1.6 V nach 1.6 V



Zyklen-Stabilitätstest nach Anlegen eines Rechteck-Spannungspulses von ± 1.5 V
EC-Zelle mit K-Glas und V_2O_5 -Ionen-speicherschicht (Sol-Gel)

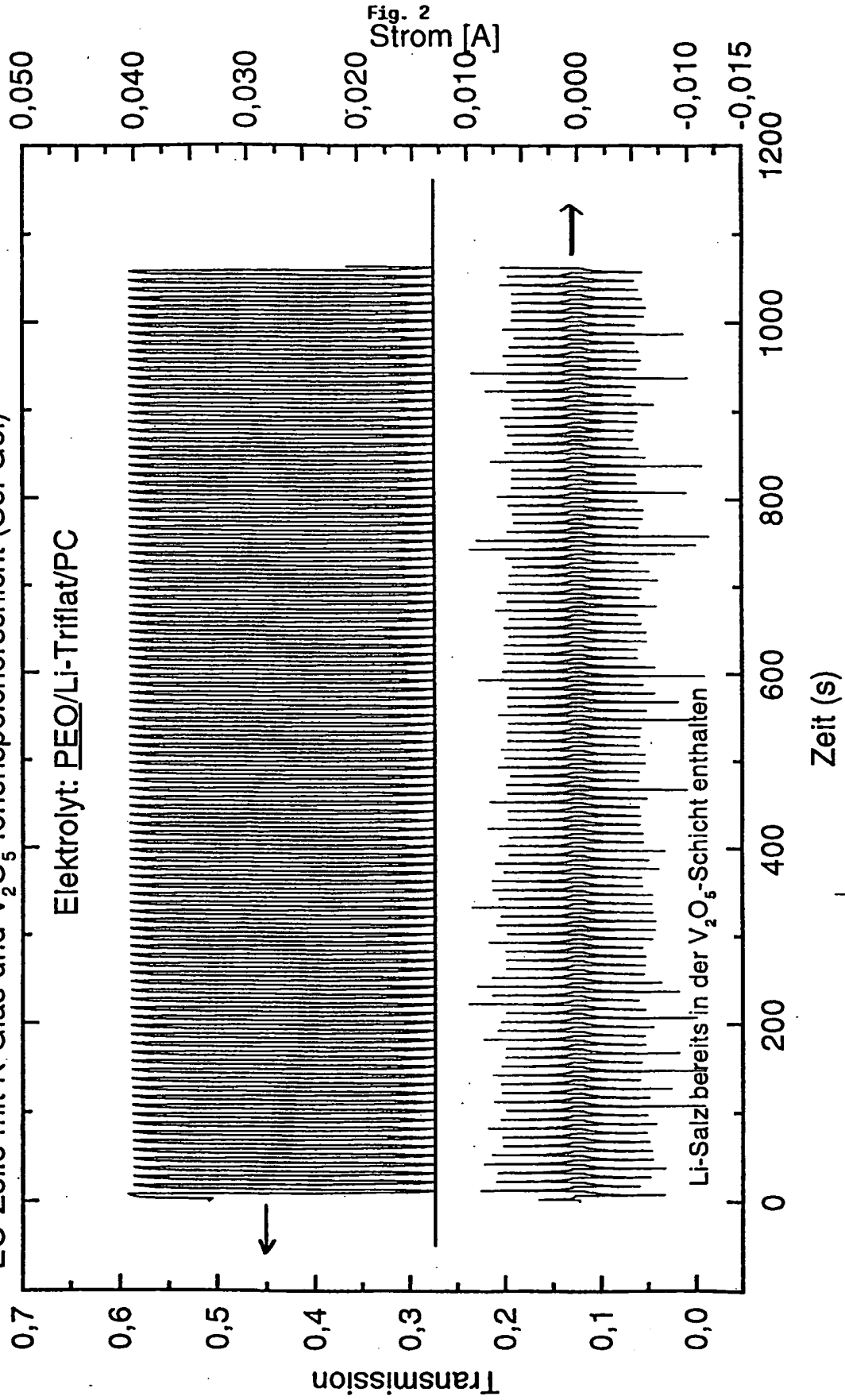


Fig. 3

